4672

# Über einige neue Osazone.

---

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

**Harold A. Auden,**
aus Repton, England.

**Tübingen.**
Verlag von Franz Pietzcker.
1897.

427²

# Über einige neue Osazone.

---

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

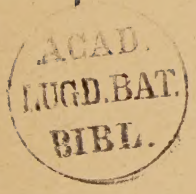
der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

**Harold A. Auden,**
aus Repton, England.




**Tübingen.**
Verlag von Franz Pietzcker.
1897.

Meiner Mutter.

Von der Fakultät angenommen am 14. Juli 1897.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Freiherr von Pechmann im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

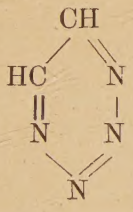
Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor Freiherr von Pechmann meinen innigsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung und Leitung, welche er mir bei der Ausführung der Arbeit in so reichem Masse entgegenbrachte.

Tetrazine d. h. sechsgliedrige heterocyclische Ringe, welche aus zwei Kohlenstoff- und vier Stickstoffatomen bestehen, können nach der Theorie in drei verschiedenen Formen auftreten je nach der relativen Stellung der Ring componenten

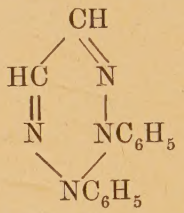
Die Abkömmlinge dieser Ringe können, mit Bezug auf die relative Stellung der Kohlenstoffatome, als Derivate des benachbarten, des symmetrischen und des asymmetrischen Tetrazins bezeichnet werden.

Keiner dieser Ringe ist bisher in seinem einfachsten, nur Wasserstoff tragenden Derivat dargestellt worden; die ersten Beiden sind dagegen in einigen Körperklassen vertreten:

Vom v-Tetrazin



leiten sich die von v. Pechmann[1]) durch Oxydation der Osazone dargestellten Osotetrazone z. B.

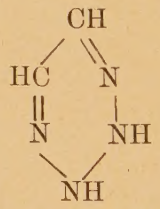


ab, die als Derivate eines Dihydrotetrazins zu betrachten sind.

Ein Benzolderivat des v-Tetrazins wurde von Hempel[2]) erhalten, hierher gehören vielleicht auch die von Zinke[3]) dargestellten sogenannten Diazohydrüre.

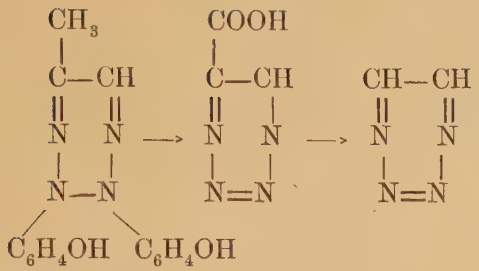
Vom s-Tetrazin leiten sich einige Phenylderivate ab, welche von Ruhemann[4]) entdeckt und später auch von Pinner[5]) erhalten wurden.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um das benachbarte Tetrazin und sein Dihydroderivat



welches als das Osotetrazon des Glyoxals zu betrachten ist, darzustellen. Um dieses Ziel zu erreichen, sollte ein geeignetes Diphenylosotetrazon, in welchem die Phenyle durch Einführung etwa von Hydroxyl- oder Amidogruppen ihrer Widerstandskraft gegen Oxydationsmittel beraubt waren, durch Oxydation zu einer jener einfachen Verbindungen abgebaut werden z. B.:

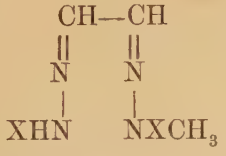
1) Ber. d. d. chem. Ges. 21. 2751.
2) Journ. für prakt. Chemie 41. 176.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 19. 1451. 21. 543.
4) Journ. Chem. Soc. 53. 850. 55. 242. 57. 50.
5) Ber. d. d. chem. Ges. 26. 2126. 27. 984. 27. 3273.



ähnlich, wie dies v. Pechmann und Baltzer[1]) zur Darstellung des freien Osotriazols, v. Pechmann und Wedekind[2]) zur Gewinnung des freien Tetrazols, und Bladin[3]) des Triazols aus ihren Phenylabkömmlingen ausgeführt haben.

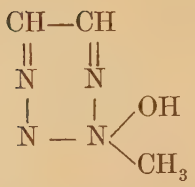
Zu dem genannten Zwecke habe ich einige mittels p-Aethoxyphenylhydrazin dargestellten Tetrazone mit alkalischen Oxydationsmitteln (saure waren wegen der Empfindlichkeit der Osotetrazone gegen Säuren von vornherein ausgeschlossen) behandelt — doch ohne den gewünschten Erfolg.

Analoge Versuche mit der Hydrazinsalicylsäure scheiterten schon an der Gewinnung der Osotetrazone, die Osazone selbst führten ebensowenig zu dem gewünschten Resultat. Dann wurde erstrebt, ein gemischtes Osazon z. B. von der Formel



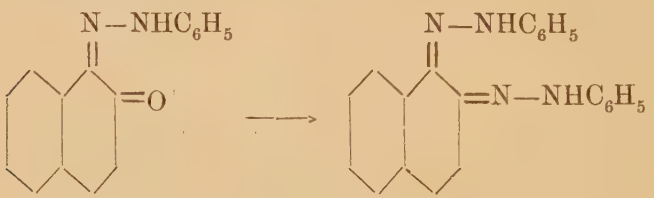
nach dem Vorbilde der Formazylverbindungen (v. Pechmann und Wedekind[4]) in ein Tetrazolium

1) Ann. 262 303.
2) Ber. 28. 1688.
3) Ber. 18. 1550.
2907.
Ber. 19. 2604.
4) Ber. 27. 320.

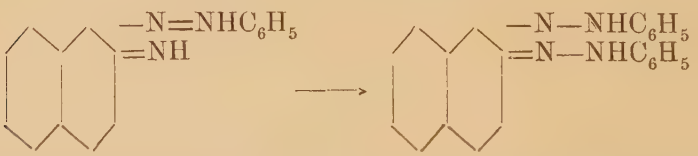


zu verwandeln und dieses dann weiter abzubauen. Die Versuche scheiterten aber schon an der Darstellung der Tetrazoliumverbindung. Musste so leider auf die Gewinnung des gesuchten v-Tetrazins verzichtet werden, so suchte ich doch Licht in die bei den Oxydationsprocessen stattfindenden Vorgänge zu bringen und unterwarf einige einfache Hydrazone und Osazone der Oxydation, wobei die Anwendung von salpetriger Säure zu einigen zum Teil aufgeklärten Beobachtungen führte.

Da die noch unbekannten Osazone des β-Naphtochinons möglicherweise für den Abbau zu Tetrazinen geeigneter waren, wurden zum Schluss einige Versuche zur Darstellung solcher Körper unternommen. Es gelang aber weder die Einführung eines zweiten Phenylhydrazinrestes in das sogenannte Benzolazo-β-Naphtol



oder das sogenannte Benzolazo-β-Naphtylamin



noch die gleichzeitige Einführung zweier Phenylhydrazinreste in das β-Naphtochinon. In diesen Fällen wirkte das Phenyl-

hydrazin schliesslich immer als Reduktionsmittel, und es entstanden Amidonaphtol, resp. Naphtylendiamin.

Dagegen konnte aus Phenanthrenchinon ein Körper erhalten werden, welcher vermutlich ein Osazon ist. Die Darstellung der von mir erhaltenen Resultate zerfällt in drei Abschnitte:

Der Erste handelt über die Darstellung und das Verhalten des Methylglyoxal-p-aethoxyosotetrazones, des Methylglyoxal- und Acetylpropionylsalicylsäureosazons und des Methylglyoxalmethylphenyl-phenylosazons; der Zweite über die Einwirkung von Amylnitrit auf einige Osazone und Hydrazone, der Dritte über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf einige β-Chinone und einige ihrer Abkömmlinge.

## Experimenteller Teil.

### I.

**p-Aethoxyphenylhydrazin** (Phenetidylhydrazin).

$C_6H_4$ ($OC_2H_5$) NH—$NH_2$.

Das Verfahren von Stolz [1]) zur Darstellung von p-Aethoxyphenylhydrazin durch Reduction der Diazoverbindung mittels Stannochlorid gab trotz grossen Aufwandes an Zeit und Mühe nur geringe Ausbeuten und liess viel zu wünschen übrig wegen der Schwierigkeit, die letzten Spuren von Zinnsalzen zu entfernen; daher habe ich die Methode von E. Fischer, wie sie Altschul [2]) benützte, angewendet. Die Ausbeuten sind fast quantitativ und das Rohproduct unmittelbar genügend rein für die weitere Verarbeitung.

Zur Gewinnung des Osazons wurde das Hydrazoxim dargestellt.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 25. 1663.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 25. 1842.

### Methylglyoxal-p-Aethoxyphenylhydrazoxim.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = N - NHC_6H_4\,(OC_2H_5) \\ \qquad\quad | \\ \qquad HC = NOH. \end{array}$$

In einer Flasche von circa 3 Liter Inhalt, die mit einem doppelt durchbohrten Kork und Glasröhren, um die Flüssigkeit in andauernder Bewegung zu erhalten durch Durchsaugen eines Luftstromes, versehen war, wurden 26 Teile Acetessigester mit 580 Teilen Wasser und 87 Teilen Natronlauge 1 : 5 zusammengebracht. Nach etwa 24 Stunden ist die Verseifung vollständig. In die so bereitete Lösung bringt man 12,6 Teile Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst und dann allmählich unter guter Kühlung verdünnte Schwefelsäure, bis eine Probe Tropäolinpapier eben violett gefärbt wird. Die Flüssigkeit wurde dann zunächst mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung versetzt und mit Essigsäure angesäuert.

Diese verdünnte Lösung von Nitrosoaceton mischt man unter gutem Umrühren mit einer Lösung von 30,4 Teilen des Hydrazins in 30 Teilen 50-procentiger Essigsäure. Darauf scheidet sich das Hydrazoxim in Form bräunlichgelber Blättchen mit goldgelbem Reflex ab.

Das Hydrazoxim ist in Lösung unbeständig und ist nur schwierig in analysenreinem Zustande darzustellen, namentlich wegen der Leichtigkeit, beim Trocknen harzige oder schmierige Produkte zu liefern.

Es ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, weniger in Methylalkohol und fast unlöslich in Ligroin. Der Schmelzpunkt, der zweimal aus Methylalkohol umkrystallisierten Verbindung liegt bei 104 bis 106° unter Schwärzung und rascher Zersetzung. Das Hydrazoxim ist in Soda unlöslich, in Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe und liefert nach kurzer Zeit einen blassgelben krystallinischen Niederschlag, welcher zweifellos ein Natriumsalz ist. In Schwefelsäure löst sich das Hydrazoxim mit brauner

Farbe, unter Bildung von einem flüchtigen Oel, das nach mehreren Stunden fest wird. Mit Eisenchlorid wird die schwefelsaure Lösung heller, mit Kaliumdichromat bildet sich ein Oel ohne charakteristische Farbenreaction.

0,0585 gm. des gereinigten Hydrazoxims lieferten 10 cc. Stickgas bei 15° unter 725 mm Druck.

Für die Formel $C_{11}H_{15}N_3O_2$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| N | 19,00 | 19,2. |

### Methylglyoxal-p-Aethoxyphenylosazon.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = N - NHC_6H_4\,(OC_2H_5) \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\; HC = N - NHC_6H_4\,(OC_2H_5). \end{array}$$

20 Teile des Hydrazoxims wurden mit 15 Teilen salzsaurem Phenetidylhydrazins in 50 Teilen Eisessig und der doppelten Menge Wasser eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach Abkühlung abgesaugt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol zeigte das Osazon den Schmelzpunkt 135°, welcher durch weiteres Umkrystallisieren nicht verändert wurde.

Das Osazon bildet lange, rötlich-gelbliche Nadeln, welche in Alkohol und Aether in der Wärme leicht löslich sind, schwer in der Kälte, weniger in Benzol und Holzgeist, schwer löslich in Eisessig und Ligroin, und sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform. Das Osazon liefert mit concentrierter Schwefelsäure eine tiefgrün gefärbte Lösung.

### Methylglyoxal-p-Aethoxyphenylosotetrazon.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = N - NC_6H_4\,(OC_2H_5) \\ \quad\;\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; HC = N - NC_6H_4\,(OC_2H_5). \end{array}$$

Dieser Körper entsteht durch Oxydation des entsprechenden Osazons. Als Oxydationsmittel erwiesen sich brauchbar:

Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung [1]) oder Amylnitrit in Aether. Im letzteren Falle ist die Ausbeute um einige Prozente höher.

Die ätherische Lösung des Osazons wird in der Kälte mit dem gleichen Gewicht Amylnitrit versetzt und sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich rot und nach einiger Zeit fällt das Tetrazon in roten Nadeln aus, deren Menge nach circa 3 Stunden nicht mehr zunimmt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Aether oder Alkohol ist die Substanz vollständig rein. Sie bildet prachtvolle, bordeauxrot gefärbte, stark glänzende Nadeln, die in der Nuance vom Methylglyoxalosotetrazon nicht zu unterscheiden sind.

0,2080 gr. lieferten 30,3 cc. Stickstoff bei 14° und 738 mm Druck.

Für die Formel $C_{19}H_{22}N_4O_2$

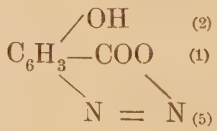
| ber. | gef. |
|---|---|
| N, 16,5 | 16,7. |

Das Tetrazon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, etwas schwerer aber in Ligroin und in Chloroform als in den anderen.

Durch alkalisches Kaliumpermanganat wird das Tetrazon nicht angegriffen.

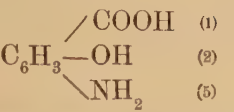
Es löst sich in concentrierter Salzsäure mit schön indigoblauer Farbe, die durch Kochen verschwindet, unter Bildung eines bei 0° erstarrenden Oeles, welches vermutlich das entsprechende Triazol ist. Das Tetrazon liefert mit concentrierter Schwefelsäure eine indigoblaue Lösung, die nach kürzerem Stehen grün wird.

**Diazosalicylsäure.**




1) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. G. 21. 2755.

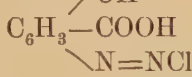
25 gm. p. Amodsalicylsäure [1])



werden

mit 150 cc. Wasser zu einem dicken Brei angerieben, mit 200 cc. rauchender Salzsäure unter guter Kühlung mit Eis und tüchtigem Schütteln gemischt und darnach mit 10,12 gm. Natriumnitrit diazotirt.

Das Diazochlorid



fällt dabei in gelbgefärbten Nadeln aus, wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt und auf Thontellern getrocknet.

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der freien Diazoverbindung [2]) erhält man das in Alkohol wenig lösliche, in Aether unlösliche Chlorid in reinem Zustande. Es bildet fast farblose Nadeln, die bei 140° sich schwärzen und bei 156° verpuffen. Es verliert den Chlorwasserstoff schon im Exsiccator über Aetznatron. Eine Probe frisch bereiteten Salzes wurde nach gutem Waschen mit Aether analysiert und besass die verlangte Zusammensetzung.

0,0700 gm. Substanz lieferten 0,490 gm. Chlorsilber.

Für die Formel $C_7H_5O_3N_2Cl$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| Cl. | 17,70 | 17,38 |

Zur Darstellung der freien Diazoverbindung wird das Salz in concentrierter Natriumcarbonat-Lösung aufgenommen und nach Behandlung mit Tierkohle durch Essigsäure gefällt. Der so gewonnene Niederschlag bildet ein hellgelbes

1) Das Präparat verdanke ich den Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Comp. in Elberfeld, denen ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

2) s. u.

oder grünlichgelbes Pulver. Es verpufft mit einem deutlichen Knall bei 155°, aber nicht leicht durch Reiben oder Stossen.

0,2030 cm. Substanz lieferten 30,75 cc. Stickgas bei 18° unter 731 mm. Druck.

Für die Formel $C_7 H_4 N_2 O_3$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| N | 17,0 | 16,95 |

Die Diazosalycylsäure ist ein relativ beständiger Körper. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem, kann sie in kleinen Mengen ohne Zersetzung daraus umkrystallisiert werden. In Natriumcarbonat ist sie leicht löslich, und wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unverändert wieder gefällt, während ein Ueberschuss sie wieder lösst. Mit β-Naphtol liefert sie einen bei 230—250° sich zersetzenden Farbstoff. (s. Seite 21.)

Die Diazoverbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Eisessig etwas löslicher; aber die Verbindung lässt sich nicht daraus umkrystallisieren.

### Salicylsäure-diazosulfonsaures Kalium.

$C_6H_3$ (OH) (COOK) — N = N — $SO_3K$.

10 Teile Diazokörper werden in eine gesättigte Lösung von 15 Teilen Kaliumsulfit und 14 Teilen Kaliumcarbonat gegossen, worauf obiges Kaliumsalz in Form eines hellgelben Pulvers ausfällt. Es ist beständig und kann bei 100° getrocknet werden, wobei es sich vorübergehend ziegelrot färbt. Mit Zink und Essigsäure wird die Lösung entfärbt; es gelang mir aber weder die Isolierung des jedenfalls entstandenen Hydrazinsulfonates noch des freien Hydrazins. Das Salz lässt sich gut aus wenig heissem Wasser umkrystallisieren, und bildet dann gelbe Blättchen.

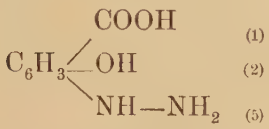
0,0940 gr. Substanz lieferten 0,0510 gr. $K_2 SO_4$. 0,1010 gm. Substanz lieferten 0,7340 gm. $Ba SO_4$.

Für die Formel $C_6H_3(OH)(COOK) - N = NSO_3K$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| K | 24,22 | 24,32 |
| S | 9,94 | 9,98. |

Für die Formel $C_6H_3(OK)(COOK) - N = NSO_3K$.
ber. K 30,76.

**Hydrazinsalicylsäure.**




Die Reduction der Diazosalicylsäure mittels Zinnchlorür giebt bessere, doch weit hinter der Theorie zurückbleibende Ausbeuten.

20 Teile Diazosalicylsäure werden mit so viel Wasser angerieben, dass ein dicker Brei entsteht. Viel Wasser ist zu vermeiden. Den Brei trägt man sehr allmählich in eine durch Kältemischung unter 0° gehaltene Lösung von 60 Teilen Zinnchlorür in 350 Teilen reiner rauchender Salzsäure ein, welche durch ein Rührwerk in andauernder Bewegung erhalten wird. Die Operation nahm bei 20 gr. Diazoverbindung 2 bis 3 Stunden in Anspruch. Das salzsaure Hydrazin scheidet sich als ein grauer pulveriger Niederschlag ab. Dieser wird scharf abgesaugt und in einer Reibschale mit festem Natriumcarbonat und möglichst wenig Wasser verrieben. Die bräunliche Lösung wird von dem schlammigen zinnhaltigen Rückstand möglichst rasch abfiltriert und mit concentrierter Salzsäure angesäuert. Nach zwei- oder dreistündigem Stehen bei 0° scheidet sich das salzsaure Salz in annähernd reinem Zustand ab. Durch nochmaliges Auflösen in Soda, Behandlung mit Tierkohle und Ausfällen mit Essigsäure, bekommt man die freie Base als amorphes, schwach braun gefärbtes Pulver, welches bei 148° schmilzt. Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Methylalkohol,

Chloroform, Aether und Benzol sehr schwer löslich, leichter in Eisessig. Versetzt man die Auflösung der Base in Alkohol mit concentrierter Salzsäure und etwas Aether, so fällt nach längerer Zeit bei 0° das Hydrochlorat in schneeweissen Nadeln aus. Diese verkohlen bei 150° ohne vorher zu schmelzen. Fehling'sche Lösung wird nur langsam in der Kälte reduciert. Benzaldehyd liefert ein weisses krystallinisches Hydrazon.

0,1060 gm. der Base lieferten 0,0460 gm. Wasser und 0,1935 gm. $CO_2$.

0,2030 gm. lieferten 30,7 cc. Stickgas bei 18° unter 723 mm Druck.

Für die Formel $C_7H_8N_2O_3$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| C | 50,00 | 49,75 |
| H | 4,76 | 4,82 |
| N | 16,66 | 16,76. |

0,2370 gm. des salzsauren Salzes lieferten 0,1640 gm. Chlorsilber.

Für die Formel $C_7H_8N_2O_3$ HCl.

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| Cl. | 17,35 | 17,12. |

**Methylglyoxal-Salicylsäureosazon.**

$$\begin{array}{l} CH_3—C{=}N—NHC_6H_3(OH)(COOH) \\ \quad\quad | \\ \quad HC{=}N—NHC_6H_3(OH)(COOH) \end{array}$$

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Nitrosoaceton auf Hydrazinsalicylsäure gewonnen, wobei beobachtet wurde, dass auch bei der Anwendung von nur einem Molecül Hydrazin nicht das Hydrazoxim, sondern das Osazon entsteht. Die Darstellung wird zweckmässig in wässeriger Lösung vorgenommen.

Zwei Molecüle salzsaure Hydrazinsalicylsäure in concentrierter wässeriger Lösung und in Gegenwart von Natrium-

acetat werden mit einem Molecül Nitrosoaceton eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, worauf das Osazon als hellgelbes Pulver ausfällt. Der Körper zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Aceton den Schmelzpunkt 192⁰. Er ist löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Chloroform und ganz unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Das Methylglyoxalsalicylsäureosazon liefert mit concentrierter Schwefelsäure eine tief rötlichbraun gefärbte Lösung.

0,1237 gm. Substanz lieferten 15,1 cc. Stickgas bei 20⁰ C. unter 735 mm. Druck.

Für die Formel $C_{17}H_{16}O_6N_4$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| N. | 15,0 | 14,00 |

Für das Hydrazoxim berechnet 17,72.

### Acetylpropionyl-salicylsäureosazon.

$$\begin{array}{l} CH_3\text{—}C\text{=}N\text{—}NHC_6H_3(OH)(COOH) \\ \quad\quad\;\; | \\ C_2H_5\text{—}C\text{=}N\text{—}NHC_6H_3(OH)(COOH) \end{array}$$

Zwei Molecüle salzsaure Hydrazinsalicylsäure werden in alkoholische Lösung mit einem Molecül Acetylpropionyl und etwas Natriumacetat eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Aus der vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrierten Lösung scheidet sich nach dem Abkühlen und nach vorsichtigem Zusatz von Wasser das Osazon ab. Das Rohprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei ein gelbes Pulver (Schmelzpunkt 220⁰) zurückbleibt. Aus dem Filtrat krystallisiert nach Zusatz von Wasser das Osazon und bildet so ein fein krystallinisches, hellgelbes bis grünlichgelbes Pulver, welches bei 197⁰ schmilzt.

0,1335 gm. Substanz lieferten 0,1400 gm. Wasser und 0,2785 gm. $CO_2$.

Für die Formel $C_{19}H_{20}N_4O_6$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| C | 57,00 | 56,89 |
| H | 5,00 | 4,59 |
| N | 14,00 | 14,50 |

Das Osazon ist in verdünntem Natriumcarbonat löslich; conc. Natriumcarbonatlösung fällt ein schwer lösliches Natriumsalz. Die Lösung in conc. Schwefelsäure giebt mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat keine charakteristische Farbenreaction. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün, die ätherische grün gefärbt. Von Eisessig und Kaliumdichromat wird das Osazon scheinbar angegriffen, ohne indessen die Osazonreaction zu geben; Eisessig und Eisenchlorid liefern eine grüne Lösung. Durch Amylnitrit oder Bromwasser wird das Osazon ebenfalls verändert. Kochen mit Laugen oder Alkalicarbonat ist ohne Wirkung. Die alkalische Lösung liefert mit Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat eine weisse Substanz, die mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung giebt.

Leider konnte diese Verbindung, in welcher vielleicht ein einfaches Tetrazinderivat vorlag, trotz mannigfacher Variirung der Versuchsbedingungen, nur in Spuren erhalten werden.

In der Oxydationsflüssigkeit waren ausserdem Essigsäure, Oxalsäure und andere ölige, buttersäureähnlich riechende Säuren enthalten.

## II.

## Verhalten einiger Hydrazone gegen Amylnitrit.

Die Einwirkung von

**Acetylpropionyl-salicylsäureosazon und Amylnitrit**

wurde etwas näher untersucht in der Hoffnung, möglicherweise das Osotetrazon zu erhalten. Die Verbindung wurde aber in neutraler Lösung kaum angegriffen; als aus diesem Grunde Salzsäure hinzugefügt wurde, fand eine vollständige Aufspaltung unter Bildung von Diazosalicylsäure statt.

Das mit wenig Alkohol übergossene Osazon wurde mit etwas alkoholischer Salzsäure versetzt und unter Wasserkühlung und Umrühren die dreifache Menge Amylnitrit zugegeben.

Das Osazon geht allmählich mit tief braunroter Farbe nach 1—2 Stunden in Lösung über. Nach Zusatz von Aether entsteht ein gelbgrauer Niederschlag, welcher aus Diazosalicylsäure besteht. Diese wurde identificirt durch Kuppelung mit β-Naphtol. Zu dem Zwecke wurde die Lösung der Diazosalicylsäure in Natriumcarbonat in eine alkalische Lösung des β-Naphtols gegossen. Nach einstündigem Stehen säuert man die tiefrot gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und filtriert ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 90-prozentigem Alkohol zeigte der Farbstoff[1]) denselben Zersetzungspunkt 230—235°, wie die zum Vergleich aus Diazosalicylsäure und β-Naphtol dargestellte Verbindung.

Die Entstehung von Diazosalicylsäure ergiebt, dass das Osazon durch die Säure gespalten und die intermediär auftretende Hydrazinsalicylsäure durch die salpetrige Säure zu Diazosalicylsäure oxydiert wird. Bemerkenswert ist, dass die auf diese Weise erhaltene Diazosalicylsäure den Verpuffungspunkt und das Verhalten dieser Verbindung besitzt, jedoch viel heller gefärbt ist, als diese und auch langsamer und unvollständiger kuppelt. Diese Verschiedenheiten scheinen mir jedoch mehr zufälliger Natur zu sein.

Vorstehender Versuch gab Veranlassung, die Einwirkung des Amylnitrits in Gegenwart von Salzsäure auch auf andere Hydrazone und Osazone näher zu untersuchen. Es fand sich dabei, dass diese im Allgemeinen ein ähnliches Verhalten zeigen.

### Benzaldehydhydrazon und Amylnitrit.

Während diese Körper in neutraler Lösung unter Bildung von Dibenzaldihydrotetrazon[2]) auf einander reagiren, tritt in Gegenwart von Salzsäure Spaltung und Oxydation zu Diazobenzol ein.

---

1) Stebbins, Ber. d. d. chem. Ges. 13. 716.

2) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 26. 1040. Ingle & Mann, Proc. Chem. Soc. 1895. 111. Minnuni, Gazz. chim. 22. 217.

5 gm. Benzaldehydhydrazon wurden mit alkoholischer Salzsäure übergossen und unter Eiskühlung und Umrühren Amylnitrit tropfenweise so lange zugegeben, bis alles gelöst war. Die so erhaltene Lösung wurde mit Wasser verdünnt und zur Trennung von Amylalkohol durch ein nasses Filter und zwar sofort in eine alkalische β-Naphtol-Lösung filtrirt. Der ausfallende Farbstoff zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 90-prozentigem Alkohol denselben Schmelzpunkt (138°) wie Benzolazo-β-Naphtol[1]) aus Diazobenzol und β-Naphtol.

**Methylglyoxal-phenylosazon und Amylnitrit.**

5 gr. Methylglyoxal-phenylosazon werden mit nur wenig Alkohol übergossen, ca. 5 cc. alkoholische Salzsäure zugegeben, wodurch das Osazon in ein orangegelbes unlösliches salzsaures Salz verwandelt wird.

Dieses besteht aus gut ausgebildeten rot gefärbten Krystallen, die den Schmelzpunkt 210° zeigen.

Für die Formel $C_{15} H_{16} N_4 H Cl$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| Cl | 12,30 | 12,40 |

Darnach wurden unter Umrühren 1—2 cc. Amylnitrit hinzugetropft und stehen gelassen, bis nach circa 12 Stunden alles gelöst war. Dann versetzt man mit viel Wasser und extrahiert zur Entfernung des Amylalkohols mit Aether. Die wässerige Lösung scheidet nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung braune Flocken ab, die fast momentan sich röten. Alle Versuche, die Base, — denn eine solche muss vorliegen, — durch Umkrystallisieren oder Lösen in verdünnten Säuren, Behandlung mit Tierkohle und Ausfällung mit Soda zu reinigen, waren ohne Erfolg. Die Base geht nämlich mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Methylglyoxal-

1) Zincke und Bindewald, Ber. d. d. chem. Ges. 17. 3026. Lawson, Ber. d. d. chem. Ges. 18. 796.

osotetrazon über. Dass thatsächlich diese Verbindung vorlag, wurde durch Vergleich mit einem auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten Präparate bewiesen. Die Base, nach der Fällung mit Soda, schnell abfiltriert und gewaschen, zeigte keine Farbenreaction mit Eisenchlorid, Dichromat in Schwefelsäure färbt rot, Fehlingsche Lösung wird nicht reduciert; mit Salzsäure und Natriumnitrit liefert sie ein farbloses Oel, das die Liebermann'sche Reaction nicht gibt. Dieses Oel wurde durch Destillation im Wasserdampfstrom isoliert und erwies sich als Methyl-n-phenylosotriazol. Durch Nitrieren lieferte es nämlich einen Körper, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt 138° des Trinitromethyl-n-phenyltriazols besass.[1]) Versuche, charakteristische Verbindungen der Base mit Pikrinsäure oder Benzolsulfochlorid darzustellen, sind nicht gelungen, wohl aber mit Essigsäureanhydrid. Zu diesem Zwecke wurden circa 20 gm. Base, nach möglichst raschem Absaugen und Trocknen auf Thon, mit 120 gm. Essigsäureanhydrid und 2 gm. wasserfreiem Natriumacetat auf dem Sandbad eine halbe Stunde erwärmt. Das dunkle, zähflüssige Reactionsprodukt wurde mit viel Wasser übergegossen und einige Tage stehen gelassen. Die abgeschiedene Masse wird in Holzgeist gelöst und nachher mit Wasser versetzt, worauf ein fast farbloses Krystallpulver ausfällt. Die neue Verbindung bildet, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, schneeweisse Nadeln, welche scharf bei 158—159° schmelzen. Vermutlich ist die Base eine Art Ammoniumbase des Osotetrazons. Das Acetylderivat wurde analysiert.

0,1290 gm. Substanz lieferten 0,0645 gm. Wasser und 0,3305 $CO_2$.

0,0777 gm. Substanz lieferten 0,0385 gm. Wasser und 0,1990 $CO_2$

---

1) v. Pechmann und Baltzer, Ann. 262. 281.

0,1181 gm. Substanz lieferten 41,00 cc. Stickgas bei 15° unter 733 mm. Druck.

0,1658 gm. Substanz lieferten 30,00 cc. Stickgas bei 21° unter 749 mm. Druck.

| | gef. | |
|---|---|---|
| C | 69,87 | 69,84 |
| H | 5,55 | 5,50 |
| N | 19,46 | 18,29 |

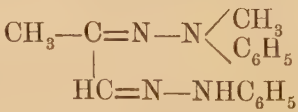
Die Zahlen sprechen für eine Verbindung von der Formel $C_{17}H_{18}N_4O$, für welche berechnet sind:

| | |
|---|---|
| C | 69,38 |
| H | 6,12 |
| N | 19,03 |

Der Körper löst sich in concentrierter Schwefelsäure ohne Farbe, er ist in Soda oder Natronlauge in der Kälte unlöslich. In der Wärme wird derselbe durch Natronlauge langsam verändert.

Die weitere Untersuchung der Verbindung ist noch nicht beendet. Diazobenzol war in diesem Falle nur als Nebenprodukt entstanden.

**Methylglyoxal-methylphenyl-phenylosazon.**



Die Darstellung dieser Verbindung wurde unternommen, um daraus durch Oxydation eine Tetrazoliumbase zu gewinnen, die dann weiter zum Tetrazin abgebaut werden sollte. Eine alkoholische Lösung von 2 Teilen Brenztraubensäurealdehydhydrazon wurde mit einer wässerigen Auflösung von 2 Teilen schwefelsaurem Methylphenylhydrazin und 5 Teilen Natriumacetat versetzt und schliesslich noch so viel Alkohol hinzugefügt, bis das eventuell ausgeschiedene Hydrazin wieder gelöst

war, dann wurde die Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade gelinde gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das in warzigen dunkelgefärbten Klumpen ausgeschiedene Osazon abgesaugt und drei Mal aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen gelben Nadeln besassen den Schmelzpunht 119—120°. Sie sind sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Ligroin und Aether.

0,2190 gr. Substanz lieferten 0,1350 gr. Wasser und 0,5770 gr. $CO_2$.

0,2219 gr. Substanz lieferten 41,00 cc. Stickgas bei 16° unter 733 mm. Druck.

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| C | 72,18 | 71,87 |
| H | 6,76 | 6,84 |
| N | 21,05 | 21,01 |

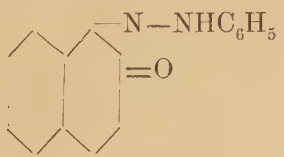
Durch Oxydationsmittel konnte ein charakterisierbarer Körper vom Typus der Tetrazoliumverbindungen nicht gewonnen werden.

Concentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit tiefroter Farbe. Diese Lösung wird durch Kaliumdichromat tiefbraun gefärbt. Mit Eisenchlorid tritt keine Farbenveränderung ein.

## III.

## Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzolazo-β-Naphtol.

Es liess sich wohl denken, dass das Benzolazo-β-Naphtol, welches, wie Zincke gezeigt hat, wahrscheinlich das Phenylhydrazon des β-Naphtochinons



ist, mit einem zweiten Molecule Phenylhydrazin unter Bildung des Osazons reagieren werde.

Da durch Erwärmen in Lösungsmitteln keine Reaction einzutreten schien, so wurden die beiden Substanzen direkt mit einander erhitzt. In der That fand nun eine Veränderung statt. Das Phenylhydrazin wirkte aber lediglich reduzierend und als Endprodukt wurde 1-Amido-2-Naphtol erhalten.

5 gm. Benzolazo-β-Naphtol wurden mit 20 gm. Phenylhydrazin übergossen und langsam erhitzt. Die Reaction fängt bei 110° an, und die Temperatur steigt rasch auf 180—190°. Nach dem Abkühlen giesst man das Produkt in circa 100 cc. Wasser und fügt circa 50 gm. Essigsäure hinzu. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen.

Aus Alkohol umkrystallisiert bildet derselbe glänzende Blätter und zeigt der Körper alle Eigenschaften des 1-Amido-2-Naphtols. Durch Oxydation mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat liefert derselbe β-Naphtochinon.

0,2275 gm. Substanz liefern 19,4 cc. Stickgas bei 20° unter 724 mm. Druck.

Für die Formel $C_{10}H_9NO$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| N | 8,8 | 9,2 |

### Benzol-azo-β-Naphtylamin und Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin wirkte unter denselben Bedingungen in der nämlichen Weise auf den Azokörper ein wie auf Benzol-azo-β-Naphtol. Als Reactionsprodukt tritt Naphtylendiamin auf. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper silberglänzende Blätter, die den Schmelzpunkt 95° besassen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, aber schwer in heissem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Schwefelsäure und Salzsäure bildet der Körper gut krystallisierbare Salze.

### β-Naphtochinon und Phenylhydrazin.

Versuche, das Osazon des β-Naphtochinons aus diesem Letzteren darzustellen, ergaben, dass unter den Bedingungen, unter welchen ich arbeitete, nicht zwei, sondern nur ein Molecül Phenylhydrazin in das Chinon eintritt, und zwar entsteht sowohl in der Kälte als in der Wärme Benzol-azo-β-Naphtol[1]) vom Schmelzpunkt 138°.

### Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin.

Durch Wechselwirkung dieser Körper ist von Bindewald und Zincke ein Monohydrazon vom Schmelzpunkt 165° erhalten worden. Als ich das Chinon mit 2 Molekülen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung anhaltend erhitzte, erhielt ich einen rotbraunen in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag, der aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiert grüne Blätter bildete, die bei 270° zersetzen. Conc. Schwefelsäure löst die Verbindung mit indigoblauer Farbe.

Nach dem Resultate einer Stickstoffbestimmung scheint in der That das Phenylosazon des Phenanthrenchinons vorzuliegen.

0,0880 gr. Substanz lieferten
11,5 cc. Stickgas bei 17° unter 740 mm. Druck.
Für die Formel $C_{26} H_{18} N_4$

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| N | 14,50 | 14,8 |

1) Bindewald und Zincke. Ber. d. d. chem. Ges. 17. 3030.